

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-250884

⑬ Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)10月8日
C 07 F 5/04		C 7457-4H	
C 07 C 217/08		7457-4H	
217/46		7457-4H	
217/48		7457-4H	
C 08 G 18/00	NGS	7602-4J	
C 08 J 9/02	CFF	8927-4F	
// C 08 L 75:04			

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全21頁)

⑮ 発明の名称 ウレタンフォーム、その製造方法及びアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の製造方法

⑯ 特 願 平1-72381

⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

⑱ 発 明 者 伊 東 修 千葉県松戸市日暮830-5

⑲ 発 明 者 山 下 達 治 千葉県船橋市咲が丘3丁目9番24号

⑳ 出 願 人 ライオン・アクゾ株式会社 東京都墨田区横網1丁目2番22号

㉑ 代 理 人 弁理士 池浦 敏明 外1名

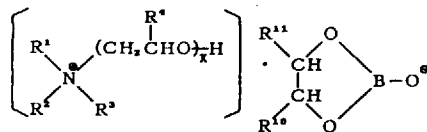
明 細 書

1. 発明の名称

ウレタンフォーム、その製造方法及びアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{10}, R^{11}$ 及び $x$ はそれぞれ以下のものを表わす。

$R^1, R^2, R^3: -(CH_2 - \overset{R^4}{\underset{|}{CHO}})_y H$  (但し、 $y$ は1-200の整数)、炭素数1-30の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基 (但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の

中から選ばれ、 $R^1, R^2$ 及び $R^3$ は同一でも異なってもよい。

$R^4$ : 水素、炭素数1-10の直鎖もしくは分岐したアルキル基又はアルケニル基、フェニル基、ベンジル基あるいはハロゲン化アルキル基を示す。

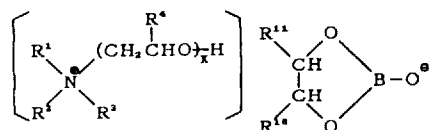
$R^{10}, R^{11}$ : 水素、炭素数1-10の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基 (但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれ、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は同一でも異なってもよい。

$x: 1 \sim 200$ の整数を示す。)

で示されるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を含むポリオール成分とポリイソシアネート成分とを発泡剤の存在下で反応させて得られるウレタン系フォームからなり、該フォームは平均気泡径が2mm以下でかつ独立気泡率が10%以下のオープンセル構造を有することを特徴とす

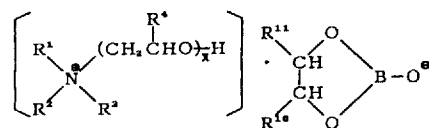
るウレタン系フォーム。

(2) ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを発泡剤の存在下で反応させてウレタン系フォームを製造する方法において、該ポリオール化合物として、一般式



[式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^{11}$  及び  $x$  はそれぞれ以下のものを表す。

$R^1, R^2, R^3: -(CH_2 - \overset{\overset{R^5}{|}}{CHO})_y H$  (但し、 $y$  は1~200の整数)、炭素数1~30の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれ、 $R^1, R^2$  及び  $R^3$  は同一でも異なってもよい。



[式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^{11}$  及び  $x$  はそれぞれ以下のものを表す。

$R^1, R^2, R^3: -(CH_2 - \overset{\overset{R^5}{|}}{CHO})_y H$  (但し、 $y$  は1~200の整数)、炭素数1~30の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基から選ばれ、 $R^1, R^2$  及び  $R^3$  は同一でも異なってもよい。

$R^4$ : 水素、炭素数1~10の直鎖もしくは分岐したアルキル基又はアルケニル基、フェニル基、ベンジル基あるいはハロゲン化アルキル基を示す。

$R^{10}, R^{11}$ : 水素、炭素数1~10の直鎖もしくは

$R^5$ : 水素、炭素数1~10の直鎖もしくは分岐したアルキル基又はアルケニル基、フェニル基、ベンジル基あるいはハロゲン化アルキル基を示す。

$R^{10}, R^{11}$ : 水素、炭素数1~10の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれ、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は同一でも異なってもよい。

$x$ : 1~200の整数を示す。]

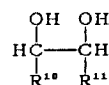
で示されるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を含むポリオール化合物を用いるとともに、該反応系における水分量を0.1重量%以下に保持し、かつ遊離ホウ酸の不存在的下で反応を行うことを特徴とする請求項1のウレタン系フォームの製造方法。

(3) 一般式

分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれ、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は同一でも異なってもよい。

$x$ : 1~200の整数を示す。]

で示されるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を製造する方法において、一般式



(式中、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は前記と同じ)

で表わされるアルキレングリコールとホウ酸との混合物を、減圧下、95℃以上の温度において、生成水とともに、原料アルキレングリコールの一部及び生成ホウ酸エステルの一部を留出させながら、かつそれら留出物から生成水を除去した後の該アルキレングリコール及び該ホウ酸エステルを該混合物に還流させながらエステル化反応を行って、

水分量0.2重量%以下でかつ遊離ホウ酸を含まない  
 ホウ酸エステルを生成させた後、該生成されたホ  
 ウ酸エステルに、一般式



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素原子、炭素数1-30の  
 直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル  
 基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には  
 炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、  
 フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれ  
 る。)

で表わされる含窒素化合物とともに、一般式



(式中、 $R^8$ は前記と同じ)

で表わされるアルキレンオキシドを反応させるこ  
 とを特徴とする水分量が0.1重量%以下でかつ遊離  
 ホウ酸を含まない前記アルコキシレート四級アン

ンクリート、土壌改良剤、シームレスフロア、塗  
 膜防水剤等と細分された個々の用途が見出され、  
 これらの分野はますます著増する傾向にある。特  
 にポリウレタン系フォームにおいては、車両、建  
 材、家具、船舶、プラント、包装、保冷保温材、  
 あるいは、温度-30℃の極低温冷凍庫用保冷材等  
 の分野で使用されている。

また、反応性の高い化学原料から高分子製品を  
 製造するために反応射出成形(Reaction  
 Injection Molding)(略称してRIMという)が使わ  
 れるようになってきている。この反応射出成形は、  
 実験的に種々のポリマーに対して試みられている。  
 しかし、現在までのところ工業的にこのプロセス  
 で製造されているのは、ポリウレタン樹脂が唯一  
 のポリマーであることは周知である。これは、即  
 ち、工業的に生産するにしても、ポリウレタン樹  
 脂の原料ほど反応性の高い化学原料は他に見あ  
 らないことを示している。しかも、この原料のほ  
 とんど全てのものが、通常の外気温度で液状を呈  
 しているため非常に取り扱い易いというハンドリ

モニウムホウ酸エステル塩の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔技術分野〕

本発明は、ウレタン系フォーム、ウレタン系フ  
 ォームの製造方法及びそれに用いるアルコキシレ  
 ート四級アンモニウムホウ酸エステル(以下、ALA  
 MBEとも略記する)に関する。

#### 〔従来の技術及びその問題点〕

ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートとポ  
 リオール化合物を主原料としている。このポリイ  
 ソシアネート化合物あるいはポリオール化合物に  
 もそれぞれにいろいろな種類があり、その組合せ  
 方等によってさまざまな特性を備えたポリウレタ  
 ン樹脂が得られる。現在、そのさまざまな特性や  
 機能を生かし、多種多様な分野で使用されてきて  
 いる。たとえば、使用形態から分類すれば繊維、  
 合成皮革、フィルム、発泡体、成形材料、エラス  
 トマー、接着剤あるいは塗料などがある。また、  
 用途から分類すると、衣料、雑貨、宇宙開発機器、  
 外科手術具、シーラント、コーキング、レジソコ

ング上の利点も有しているからである。

反応射出成形では高圧の衝突ミキサーを用いて  
 射出成形するが、ポリウレタン樹脂はこの大がかりなRIM成形装置を用いずとも手軽に成形できる  
 ことから世の中の注目を浴びている。たとえば、  
 組み合わせるポリイソシアネートとポリオールの  
 種類、あるいは触媒の種類を選ぶことにより、室  
 温、あるいは0℃以下のような低温度条件でも反  
 応成形できるという特徴がある。また、発泡剤を  
 用いることで見掛けの密度を0.020g/cm<sup>3</sup>程度にま  
 で小さくでき、非常に軽くすることもできるとい  
 う特徴もある。このようなさまざまな特性や機能  
 を備えたポリウレタン樹脂の用途の拡大は必然的  
 であるが、これはポリイソシアネート、触媒や発  
 泡剤等の添加剤等の原料に関する技術の進歩、あ  
 るいは、成形機、成形方法に関する技術の進歩に  
 よるところも大きい。しかし、それにもましてポ  
 リオール化合物に関する原料技術の進歩によ  
 ることも大であり、それらを総合した使いこなしの  
 技術の進歩も大きい。

工業的に生産されているポリオール化合物としては、大きくわけてポリエーテル系とポリエステル系があるが、主鎖にエーテル結合を有するポリエーテル系のポリオールが大部分である。汎用のポリエーテルポリオールとしては、たとえば、ポリオキシアルキレングリコール(PPG等)やポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)等がある。ポリオキシアルキレングリコールにも出発原料を選ぶことにより種々のポリオールが得られる。出発原料を水、プロピレングリコール、エチレングリコールあるいはビスフェノールA等にする事で末端にOH基を二つ持つジオール型ポリオールとなる。出発原料をグリセリン、トリメチロールプロパンあるいはトリエタノールアミン等とするとOH基を三つ持ったトリオール型ポリオールとなる。同様の方法でペンタエリスリトール等からテトラオール型、ソルビトール等からヘキサオール型あるいは蔗糖からオクタオール型のポリオールがそれぞれ得られる。これらのポリオールは大量に生産されていることもあって比較的安価に入手でき

る。

原料ポリオールとしてこれらのポリオールを用いる場合、通常、単独のポリオールで使われることは少なく、2-4種程度を配合し、混合ポリオールとして用いることが多い。

また、ポリウレタン樹脂やポリウレタン系フォームの原料として不可欠な第3成分として、低級三級アミン等のウレタン触媒や三量化触媒等、シリコーン系界面活性剤であるシリコーン整泡剤、フロン11等の発泡剤、あるいは樹脂添加剤として用いられるガラス繊維や炭酸カルシウム等あるいは減粘剤等の溶剤を上記混合ポリオールに配合して樹脂成形やフォーム成形に用いる。一般に、このポリオール側の原料混合物をB液(ポリオールサイド)と呼ぶ。

ポリウレタン製造用の他方の原料であるポリイソシアネート化合物としては、分子末端等にNCO基(イソシアネート基)を2個以上持つトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン

ジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、ビスフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

このポリイソシアネート側の原料液をA液(ポリイソシアネートサイド)と呼び、予め少量のポリオールを用いて変性したものであっても良いし、勿論、末端にNCO基を有するプレポリマー型のポリイソシアネートであっても良いし、また配合可能な第三成分を、B液を調製するのと同様に加えても良い。

なお、このB液、A液の呼び名は、業界団体や地域あるいは国によって異なることがある。すなわち、A液をポリオールサイドと称し、ポリイソシアネートサイドをB液と呼ぶ場合もある。常温でこのポリオールサイドのB液とポリイソシアネートサイドのA液をウレタン系フォーム原料として用い、発泡させると、一般に独立気泡フォームが製造できる。

B液とA液を高速攪拌で混合することで、OH基を持つポリオール化合物とNCO基を持つポリイソシアネート化合物とが付加重合してウレタン結合

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-) \end{array}$$
を有する高分子化合物へ構造をかえていく。その際、この反応は発熱反応であることから、発泡剤としてB液中に添加溶解している沸点23.8℃のフロン11が気化してフロンガスとなり、このウレタンの高分子化合物中で気泡(セル)を形成して発泡体(フォーム)ができることになる。

この気泡は、通常、相互に独立した形で存在しており、このフォームを独立気泡フォームあるいはクローズドセルフォームと呼ぶ。

発泡剤として用いられるものに、フロン11(沸点23.8℃)の他に、フロン113(沸点47.6℃)、フロン12(沸点-29.8℃)、フロン22(沸点-40.8℃)、フロン114(沸点3.6℃)、フロン123(沸点27.1℃)、フロン134a(沸点-26.5℃)、フロン141b(沸点32℃)等々がある。また、四塩化炭素(沸点76.6℃)、クロロホルム(沸点61.2℃)、塩化メチル(沸点-23.7

で)、塩化メチレン(沸点41.6℃)、塩化エチル(沸点12.3℃)、二塩化エタン(沸点83.7℃)等の塩素化炭化水素化合物、n-ペンタン(沸点36.1℃)、n-ヘキサン(沸点69℃)、n-ヘプタン(沸点98.4℃)等の炭化水素化合物等も、ウレタン系フォームの発泡剤として使うことができ、この他に水がある。これらの発泡剤は、単独で用いてもよいし、必要に応じて数種を組み合わせて用いてもよい。一般には、水とその他の発泡剤との組み合わせで用いられている。この水以外の発泡剤は全てウレタン系フォーム原料の化合物に対して、化学的に不活性な化合物であり、ポリイソシアネートとポリオールとの反応で発生する熱で気化することを利用するものである。すなわち、通常、これらの発泡剤をポリオールサイドのB液に均一溶解しておき、ポリイソシアネートサイドのA液と混合し、高速攪拌すると、ウレタン化反応が起る。その際に発生する反応熱で化学的に不活性な水以外の発泡剤は反応液中で気化し、気泡を形成してウレタン化反応の終了時には反応液はフォームを形成するこ

ととなる。このフォームの基本構造は、ポリオール化合物のOH基(ヒドロキシル基)と、ポリイソシアネート化合物のNCO基(イソシアネート基)の反応で生成するウレタン結合(-NH-CO-O-)から構成される。

これに対し、水を用いた場合には、この水(H-O-H)は、ポリイソシアネート化合物のNCO基と反応して、カルバミン酸を形成し、脱炭酸(CO<sub>2</sub>)して、反応したポリイソシアネート化合物のNCO基はNH<sub>2</sub>(アミノ基)になる。このポリイソシアネート基のNH<sub>2</sub>基はさらにポリイソシアネート化合物のNCO基と反応してウレア結合(-NH-CO-NH-)、尿素結合を生成する。すなわち、水(H-O-H)は、ポリイソシアネート化合物のNCO基2個と反応してウレア結合を形成し、一分子の炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)を生成することになる。即ち、この炭酸ガスが反応液中で化学的に生成して気泡を形成しフォームをつくることになる。

従って、水は、単に発泡剤の役目だけでなく、ウレタン結合の中にウレア結合を導入し、フォー

ムの物性を改質する役目をも有している重要な第三成分であることが分かる。

車両、建材、家具、船舶、プラント、包装、電気冷蔵庫等の保温・保冷材、極低温冷凍庫用の保冷材等の断熱材分野で主に用いられる硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としては、主にフロン11等のフロンが用いられ、水が単独の発泡剤として用いられることは少ない。

ウレタン系フォームには大きく分けて軟質フォームと硬質フォームがある。軟質フォームは家具クッション材等に用いられるもので断熱材としての構造材として用いる機械的強度の要求される分野には適さない。

また、断熱材としての性能として断熱特性が要求されているが、フロンガスは最も熱伝導率の低い気体の一つであることから、このフロンガスを効率的に微細な気泡セルの中に閉じ込めることによって断熱特性は向上する。この硬質ウレタンフォームは、他の高分子フォームと比較しても良好な断熱材であるといえる。このことから、フロ

ンガスと比較して熱伝導率の高い炭酸ガスを生成させる水を主発泡剤として用いることはむしろ得策ではない。

従って、これまでは独立気泡率の高いクローズドセルフォームが求められていた。しかし、近年、この独立気泡率が高いために起る欠点というのが指摘されるようになった。すなわち、機械的強度の高い構造材として用いられる独立気泡率の高い硬質フォームを熱の周期的変化、すなわち、低温と高温のくり返し変化を受けた場合、独立気泡率が高い故に、閉じ込められているフロン等のガスの体積変化の影響により断熱材自体に変形が誘発されてしまうという欠点が指摘されている。

風呂場入口ドア、バスタブに表面化粧フィルムラミネート硬質フォーム断熱材を使って商品化を図っても、変形が起って使えないという問題が出ている。温蔵庫断熱材あるいは真空断熱パネル等でも変形の起らない硬質フォームが要求されている。

この要求に対して、これまで種々の検討が行わ

れている。たとえば、公知の気泡連通化剤としてポリブテン、流動パラフィン等が知られているが勿論充分ではない。特開昭57-80436号、同57-87412号には金属石ケン、脂肪酸アמיד、脂肪酸ビスアמידを用いる方法、特開昭61-215号には脂肪酸多価アルコールエステルを添加する方法、特開昭61-51021号にはポリエチレン微粉末を添加する方法、特開昭62-36418号には短鎖多価アルコールと流動パラフィンを用いる方法が示されている。また、特開昭49-30493号には $\text{NCO/OH}$ (インデックス)をある範囲に限定する方法、特開昭62-36419号、同62-36420号には特定分子量で酸化エチレンの含有率が特定範囲のポリエーテルポリオールを用いる方法が示されている。これらの方法は、ウレタンフォームにおいて、その異常な収縮の防止、寸法安定性の効果、吸音効果の向上、表面加工性の向上、変形やそりの防止等の改良を与えるものであるが、未だ十分なものではない。

本発明者も、 $\text{C}_{22}\text{AO}$ (炭素数22のアルファオレフィン)、 $\text{C}_{22}$ アמיד(炭素数22の脂肪酸アמיד)、

$\text{C}_{22}$ 酸(炭素数22の脂肪酸)、 $\text{O}$ アמיד(オレイン酸アמיד)、オレイン酸、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等を連通化剤として用いてフォーム発泡し、独立気泡率の低いオープンセルフォームを得る試みを行なった。 $\text{C}_{22}\text{AO}$ 、 $\text{C}_{22}$ 酸、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛で独立気泡率が10%以下と比較的良好なオープンセルフォームを得ることはできたが、気泡目が2mm以上と非常に粗いフォームであったり、再度発泡すると同じように独立気泡率の低いフォームが得られなかったりと問題の多い結果しか得られなかった。

これは、これらの連通化剤が、ポリオールやポリイソシアネート等の原料化合物との相溶性の低い、あるいは全くないものであったり、融点の高い化合物で、ウレタン化反応自体にも影響する酸性の化合物や、金属石ケン化合物であったりするためと考えられる。

一般に、塩基性化合物は、反応を促進する作用があり、酸性化合物は抑制する作用がある。金属石ケンは、一般に弱酸の化合物と強塩基の化合物

の塩からなり、塩基性化合物の区分に含まれることから、反応を促進する作用があり、連通化剤としては良好な結果を与えない。

以上のように、オープンセル構造のウレタン系フォームの製造については従来種々提案されているが、未だ満足すべき結果は得られていない。

特許出願公表昭60-500212号によれば、後記一般式(i)で表わされるアルコキシレート第四級アンモニウムホウ酸エステル塩が提案されている。この公報によれば、この化合物は次のようにして製造される。まず、アルキレングリコールとホウ酸との混合物を大気圧下において120℃の温度まで加熱し、次いで反応混合物を120-129℃の温度で1時間45分加熱する。次いで反応生成物を水アスピレーターでわずかな減圧下で水のみが留出するように蒸留処理して水を除去する。次に、このようにして得られたホウ酸エステルにアミンとともにアルキレンオキシドを反応させる。このようにして得られたアルコキシレート第四級アンモニウムホウ酸エステル塩は、ウレタンフォーム製造用

のポリオールに加えると、このものは触媒として作用するとともに、ポリイソシアネートとも反応してウレタン系フォーム中に粗込まれ、触媒を用いることなくウレタン系フォームの製造が可能となる利点がある。

本発明者らは、前記従来の方法で得られたアルコキシレート第四級アンモニウムホウ酸エステル塩を用いてウレタンフォームを製造したところ、確かに、第三級アミン等の触媒の不存在下においてもポリウレタン系フォームが得られることを確認した。しかし、この場合に得られるウレタン系フォームは、独立気泡構造のもので、オープンセル構造(連通気泡構造)のものではなかった。

#### 〔発明の課題〕

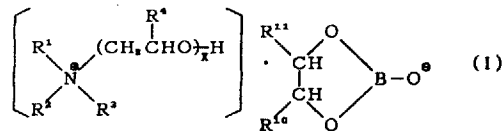
本発明は、オープンセル構造のウレタン系フォーム及びその製造方法を提供するとともに、その添加剤として適したアルコキシレート第四級アンモニウムホウ酸エステル塩の製造方法を提供することをその課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

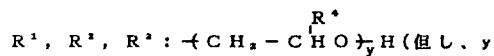
本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、

すなわち、前記公報に示された従来法で得られるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩は、通常、0.4%以上という高い水分量を示す上、遊離ホウ酸を含むことを見出すとともに、その水分量を0.2重量%以下に低減させかつ遊離ホウ酸量を零にする時には、平均気泡径が2mm以下で、独立気泡率が10%以下のオープンセル構造を有する高品質のウレタン系フォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、一般式



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^{10}, R^{11}$ 及び $x$ はそれぞれ以下のものを表わす。



は平均気泡径が2mm以下でかつ独立気泡率が10%以下のオープンセル構造を有することを特徴とするウレタン系フォームが提供される。

また、本発明によれば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを発泡剤の存在下で反応させてウレタン系フォームを製造する方法において、該ポリオール化合物として、前記一般式(I)で示されるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を用いるとともに、該反応系における水分量を0.1重量%以下に保持しかつ遊離ホウ酸の不存在下で反応を行うことを特徴とするウレタン系フォームの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、前記一般式(I)で表わされるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を製造する方法において、一般式



(式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は前記と同じ)

で表わされるアルキレングリコールとホウ酸との

は1~200の整数)、炭素数1~30の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれ、 $R^1, R^2$ 及び $R^3$ は同一でも異なってもよい。

$R^4$ : 水素、炭素数1~10の直鎖もしくは分岐したアルキル基又はアルケニル基、フェニル基、ベンジル基あるいはハロゲン化アルキル基を示す。

$R^{10}, R^{11}$ : 水素、炭素数1~10の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有するものも含まれる)、フェニル基あるいはベンジル基から選ばれ、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は同一でも異なってもよい

$x$ : 1~200の整数を示す]

で示されるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を含むポリオール成分とポリイソシアネート成分とを発泡剤の存在下で反応させて得られるウレタン系フォームからなり、該フォー

混合物を、減圧下、95℃以上の温度において、生成水とともに、原料アルキレングリコールの一部及び生成ホウ酸エステルの一部を留出させながら、かつそれら留出物から生成水を除去した後の該アルキレングリコール及び該ホウ酸エステルを該混合物に還流させながらエステル化反応を行って、水分量0.2重量%以下でかつ遊離ホウ酸を含まないホウ酸エステルを生成させた後、該生成されたホウ酸エステルに、一般式



(式中、 $R^4, R^5$ 及び $R^7$ は水素原子、炭素数1~30の直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアルケニル基(但し、該アルキル基又はアルケニル基には炭素鎖中にエーテル結合を有していてもよい)、フェニル基あるいはベンジル基の中から選ばれる。)

で表わされる含窒素化合物とともに、一般式



(式中、 $\text{R}^*$ は前記と同じ)

で表わされるアルキレンオキシドを反応させることを特徴とする水分量が0.1重量%以下でかつ遊離ホウ酸を含まない前記アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の製造方法が提供される。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明におけるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩は、一般式(1)の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び

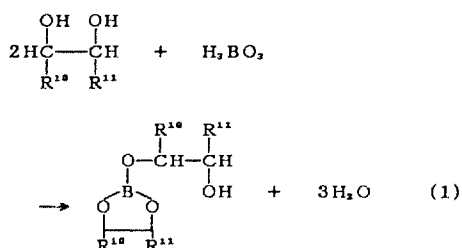
$\text{R}^*$ が $\{(\text{CH}_2-\text{CHO})_y\text{H}\}$ であるか否かによって、ヒドロキシル基を1-4個有したモノオール、ジオール、トリオール又はテトラオールの形をとることができる。

この四級窒素に結合する $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ としては、上

記したように $\{(\text{CH}_2-\text{CHO})_y\text{H}\}$ の構造をとることが

#### (エステル化工程)

この工程は、アルキレングリコールとホウ酸とを加熱反応させてアルキレングリコールホウ酸エステルを製造する工程であり、次の反応式で示される。



(式中、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ は前記と同じ意味を示す)

本発明においては、このエステル化反応は、減圧下、温度70-140℃において、少なくともエステル化反応により生成する水の全量を留出除去するようにかつ遊離ホウ酸が存在しないように行う。このためには、反応系を減圧にし、生成水とともに、反応原料であるアルキレングリコールの一部及び反応生成物であるアルキレングリコールホウ

酸エステルの一部が留出するようにし、かつ留出物から水のみを除去して留出物を再び反応系に還流させるようにして反応を行う。

できるし、硬化牛脂アルキルに代表されるような炭素数1-22のアルキル基又はアルケニル基の構造をとることができる。また、このアルキル基又はアルケニル基の炭素鎖の途中にエーテル酸素を有するものも用いられ、この具体例としては

$\text{R}^2-\text{O}-\text{R}^3$ -(式中、 $\text{R}^2$ は炭素数1-20のアルキル基であり、 $\text{R}^3$ は炭素数2-5のアルキレン基である)が挙げられる。

また、分子中のアルキレンオキシドの平均付加モル数 $\text{H}(\text{H}=\text{x}, \text{x}+\text{y}, \text{x}+2\text{y}, \text{又は} \text{x}+3\text{y})$ は、1-45が好ましく、特にトリオールのときは $\text{H}=\text{x}+2\text{y}=3-45$ が好ましい。

本発明におけるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩は、アルキレングリコールとホウ酸とからアルキレングリコールホウ酸エステルを製造するエステル化工程と、このアルキレングリコールホウ酸エステルにアンモニア又はアミンを混合し、この混合物にアルキレンオキシドを反応させる四級アンモニウム塩化工程によって製造される。以下各工程について詳述する。

このエステル化反応の原料であるホウ酸は、これを単独で加熱すると順次水を失って行き、最終的にガラス状の無機高分子化合物である酸化ホウ素ポリマーとなる。これをさらに詳しく示すと、ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )は、100℃でメタホウ酸( $\text{HBO}_2$ )となり、140℃で(四ホウ酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、さらに300℃でガラス状の酸化ホウ素ポリマー $[(\text{B}_2\text{O}_3)_n]$ となる。従って、加熱により水を遊離する性質のあるホウ酸を用いたこのエステル化反応においては、反応系中に遊離水分が0.2%以下であっても、未反応の遊離ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )が存在していた場合、このものは水の発生源となり、後続のウレタン系フォームの製造工程において高温度に加熱すると水を生成し、オープンセル構造のウレタン系フォームの生成を阻害する。

前記公報に示された従来法では、ホウ酸とアルキレングリコールの混合物を大気圧において120



てまで加熱し、120~128℃の温度で反応させ、その際に生成する水を留出させ、その後さらに15~20インチHg(381~508mmHg)の比較的軽い真空をかけ、かつ少量の窒素を反応器に導入して、反応系に残存している水の除去を促進する方法が示されている。しかし、このような方法では、エステル化反応によって生成した水の完全除去が困難である上、ホウ酸を完全に反応させることはできず、生成物には遊離ホウ酸が含まれる。反応初期では、上記の反応でもよいが、反応終了時では未反応の遊離ホウ酸分が事実上存在しない条件にすることが重要であり、例えば、反応圧力を1~20mmHgの高真空である減圧条件とし、温度も120~130℃、あるいはそれ以上の温度として反応を促進する必要がある。しかし、このような条件で反応を行うと、生成水だけでなく未反応のアルキレングリコール及び反応生成物のアルキレングリコールホウ酸エステルも系外に留出することになる。そこで、本発明では、この留出する成分のうち、未反応のアルキレングリコール及び生成物であるアルキレン

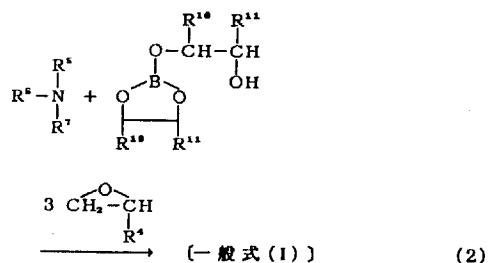
グリコールホウ酸エステルはこれを凝縮して反応系に還流させ、生成水はこれを凝縮しないようにして反応系外へ留出させる。この目的のためには、冷却水温度を、例えば50~90℃とした部分凝縮器をエステル化反応器に設置し、凝縮した未反応のアルキレングリコールと生成物のアルキレングリコールホウ酸エステルを反応系内に還流させ、見掛け上のモル比ができるだけ設定モル比から逸脱しないようにして反応させる。また、部分凝縮器では凝縮させずに通過した生成水ガスを次の凝縮器で完全に凝縮させ、その生成水の重量により反応の完結度を判断することができる。

このようにして得られるアルキレングリコールホウ酸エステルは、実質的に未反応の遊離ホウ酸を含まず、水分も0.2%以下に保持され、後続のウレタンフォーム生成工程において、100℃以上の高温に加熱されても未反応遊離ホウ酸による水の生成が起ることはなくなる。本発明では、反応生成物中に未反応ホウ酸が存在する場合には、このものは脱水縮合物の形で存在し、遊離ホウ酸の形

では存在しない。

#### (四級アンモニウム塩化工程)

この工程は、前記のようにして得られたアルキレングリコールホウ酸エステルにアンモニア又はアミンとともにアルキレンオキシドを反応させて、アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を得る工程で、次の反応式により示される。



(前記式中、 $\text{R}^6, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^7, \text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ は前記と同じ意味を有する)

前記アミンとしては、1級アミン、2級アミン及び3級アミンのいずれも使用することができる。その具体例を示すと、例えば、牛脂アルキル1級

アミン、牛脂アルキル2級アミン、牛脂アルキル3級アミン、ヤシアルキル1級アミン、ヤシアルキル2級アミン、オクチル1級アミン、オクチル2級アミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

前記反応においては、アンモニア又はアミンはアルキレンオキシドにより第四級アンモニウムカチオン化されるとともに、アルキレングリコールホウ酸エステルは開裂してアルキレングリコールホウ酸エステルアニオンとなり、一般式(1)の化合物が生成される。

このアルキレンオキシドを付加して得た反応生成物は、一般に固体とはならず、概して常温における粘度が1万~10万cp(25℃)の高粘性、10万cp以上(25℃)の超高粘度の液体であることから、前記公報に示された従来法のアルキレンオキシド付加反応ではエチレングリコール(EG)やジエチレング

リコール(DEG)等の溶媒を、仕上がり生成物中に5%~20%になるようにアルキレンオキシド付加反応前に加えて、アルキレンオキシドを付加反応して得られたアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の見掛け上の粘度を下げるように製造している。

即ち、従来法においては、先ず、上記のエチレングリコール(EG)やジエチレングリコール(DEG)の溶媒と原料アミンとを反応器に仕込み、中間体のアルキレングリコールホウ酸エステルを徐々に加える。この場合、原料アミンにアルキレングリコールホウ酸エステルを加えていくと塩を形成し、発熱する。

この場合、エチレングリコールやジエチレングリコール等の溶媒を加えないと、生成した塩は90℃程度以下の温度では、ゲル化しており、液状を保っておらず均一攪拌はできない。この点からも従来法での溶媒の添加は必要である。次に、この反応器内容物を75~85℃に保つように反応器を冷却し、次いで加圧-排気サイクルで連続的に窒素

により3回バージを行う。次に排気口を閉じ反応器に7psig(0.49kg/cm<sup>2</sup>G)まで窒素を充填する。次に、反応器の圧力が50psig(3.52kg/cm<sup>2</sup>G)を越えないような速度で75~85℃において反応器の内容物にアルキレンオキシドを加える。アルキレンオキシドをすべて充填した際に、反応器の圧力が20~25psig(1.41~1.76kg/cm<sup>2</sup>G)に降下するまでアルキレンオキシドの消化を行わせる。

しかしながら、本発明者の研究によれば、このような従来法における反応操作は未だ不十分なものであることが判明した。

即ち、従来法では、反応温度を75~85℃に保って、長時間にわたってゆっくりと反応を行い、溶媒として用いたエチレングリコールやジエチレングリコールに対するアルキレンオキシドの付加反応を可及的に回避しているが、このような条件では反応系に存在する水もアルキレンオキシドと反応せずに生成物中に残存する。従って、前記従来法におけるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の製造方法においては、最終生成

物中には0.2~0.5%程度の水分が不可避的に混入する。そして、このような水分の混入した生成物をウレタン系フォーム製造用のポリオール原料として用いても、オープンセル構造の製品を得ることができない。

本発明においては、前記の問題を解決するためには、次のように反応を行う。この場合、エチレングリコールやジエチレングリコール等の低分子量の溶媒の使用は特に必要とされない。好ましくは無溶媒下で反応を行うが、もちろん、それらの溶媒の使用を排除するものではない。即ち、本発明では、アルキレングリコールホウ酸エステルに対してアンモニア又はアミンとともにアルキレンオキシドを反応させるに際し、反応温度を95℃以上、好ましくは100~140℃の温度で行う。この反応温度では、反応系に万一水が存在していても、この水はアルキレンオキシドと反応し、反応系から除去される。しかも、このような高温においては、反応を無溶媒下で行っても、アミンとアルキレングリコールホウ酸エステルとの反応により

生成する塩のゲル化を回避することができ、さらに反応を短時間で完結させることができる利点がある。

本発明における四級アンモニウム塩化工程を好ましく実施するには、前記本発明によるエステル化工程で得られたアルキレングリコールホウ酸エステルを反応器に仕込み、次いで、必要ならば加熱を行って、液状又は気体状のアンモニア又はアミンを徐々に加え、均一に攪拌する。このアルキレングリコールホウ酸エステルにアンモニア又はアミンを加えていくと塩を形成し、発熱する。しかし、90℃程度以下の温度では、この塩は無溶媒下ではゲル化を起し、攪拌ができなくなるので、95℃以上、好ましくは100~140℃に保温する。次に、反応系内をN<sub>2</sub>置換する。この場合、温度は95℃以上、好ましくは100~140℃、30mmHg以下に減圧し、その後N<sub>2</sub>を導入して常圧より微加圧状態の0.2kg/cm<sup>2</sup>G程度までN<sub>2</sub>加圧する。この操作を3回以上繰返してN<sub>2</sub>置換する。この操作はアルキレンオキシド付加反応を行う場合の基本操作である。

次に再度、反応系内を30mmHg以下の減圧とし、温度を95℃以上、好ましくは100~140℃に保ちながら30分以上、減圧脱気する。この操作は、反応系内に不用意に水が混入した場合でも、その水を除去できるプロセスである。

次に、この減圧脱気工程に引き続き、すなわち、反応系内の温度95℃以上、好ましくは100~140℃に保持し、圧力が30mmHg以下の実質的に真空の状態、アルキレンオキシドを導入する。この反応温度は、アルキレンオキシドの付加反応を起す80℃前記後以上の温度であればよいが、しかし、万が一水が反応系内に混入した場合、その水がアルキレンオキシドと反応してしまう95℃以上の温度範囲が好ましい。また、反応を短時間で完結させる点からも、アルキレンオキシドの付加反応温度範囲としては、100℃~140℃の温度の使用が好ましい。もちろん、実質的に水の存在しない場合にはこの温度範囲に限定されるものではなく、95℃以下の温度を用いることもできる。反応圧力は、特に制限されるものではないが、反応装置の設備

特性によって適宜選定することが好ましい。一般には、設備特性にもよるが、3.5kg/cm<sup>2</sup>Gを超えないようにアルキレンオキシドの付加反応を行うことが好ましい。

アルキレンオキシドの導入に引き続き、アルキレンオキシドの消化を行うために熟成工程が用いられるが、この温度も95℃以上、好ましくは100~140℃の温度を採用するのが好ましく、圧力が0kg/cm<sup>2</sup>G以下、好ましくは200mmHg以下になるまで継続して行う。アルキレンオキシドが、エチレンオキシドの場合には、比較的短時間に消化されるが、プロピレンオキシドの場合には、若干時間を要する。

この熟成工程に引き続き、未反応のアルキレンオキシドを除去する為に、温度を95℃以上に保持し、30mmHg以下になるまで減圧する。アルキレンオキシドがエチレンオキシドの場合は未反応のものはほとんどなく、極く短時間の操作で十分であるが、プロピレンオキシド等の場合は若干の未反応があるケースもあるが、やはり比較的短時間の

操作で十分である。

#### (ウレタン系フォームの製造工程)

この工程は、前記のようにして得られたアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を、ウレタン系フォーム原料として従来用いられているポリオール化合物(B液)に添加し、このポリオール化合物をポリイソシアネート化合物(A液)と混合し、発泡剤の存在下で反応させてウレタン系フォームを製造する工程である。このウレタン系フォームの製造工程は従来公知の方法に従って実施される。

ポリオール化合物としては、分子中に水酸基を2個以上有するものが用いられ、官能基数(OH基等の活性水素の数)にもよるが、通常OHVで好ましくは50~1000、さらに好ましくは250~550の範囲のものが用いられる。しかし、この範囲に限定されるものではない。ポリオール化合物としては、ポリエーテル系ポリオール及びポリエステル系ポリオールのいずれも使用可能であり、また、フェノールとホルマリンから得られるフェノール系のポリ

オール等をも使うことができ、単独又は2種以上の混合物の形で用いられる。ポリオール化合物に加えるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の添加量は、ポリオール化合物100重量部に対し、付加するアルキレンオキシドの種類および官能基数にもよるが、0.05~150重量部、好ましくは0.1~100重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。しかし、この範囲に限定されるものではない。

ポリイソシアネート化合物(A液)としては、分子中にNCO基を2個以上を有する化合物が用いられ、ウレタン系フォームの製造用原料として一般に用いられているものが用いられている。また、このポリイソシアネート化合物としては、予じめ少量のポリオールを用いて変性したものや、プレポリマー型のポリイソシアネート等も用いることができる。

発泡剤としては、フロン11、フロン113、フロン12、フロン22、フロン114、フロン123、フロン134a、フロン141b等のフロンガスの他、四塩化炭

素、クロロホルム、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、二塩化エタン等の塩素化炭化水素化合物、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素化合物等が用いられる。

また、本発明によりウレタンフォームを製造する場合、慣用の補助成分を添加することができる。このような補助成分としては、シリコン系整泡剤、ガラス繊維や炭酸カルシウム等の充填剤、減粘剤等がある。本発明で用いるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩は、ウレタン触媒として作用することから、本発明の場合、反応系に対して特に触媒の添加は必要とされないが、必要に応じて、低級三級アミン等の慣用のウレタン触媒を添加することができる。

本発明で得られるウレタン系フォームは、独立気泡率が10%程度以下のもので、実質的にオープンセル構造を有するものである。本発明によりこのようなオープンセル構造のものが得られるのは、前記したように、反応原料中に水分が実質上存在しないこと(水分0.1%以下)、未反応の遊離ホウ酸

が存在しないこと等によるものと考えられる。

また、本発明によりウレタン系フォームを製造する場合、ポリオール100重量部に、1重量部程度以上の水を加えると、独立気泡率が90%程度以上の実質的に独立気泡構造のウレタンフォームを得ることができる。ポリオール100重量部に対して水を1重量部程度以下加えた場合、ウレタン系フォームの処方にもよるが、フォームは実質的にオープンセルフォームでもクローズドセルフォームでもない、中間的なフォームとなり、むしろ安定した独立気泡率のフォームが得にくくなる範囲である。しかし、ウレタン系フォームの処方に依存するため、この水の添加量範囲は限定されるものではない。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、実質的に水分が存在せず、また未反応の遊離ホウ酸を含まないアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を工業的に有利に製造することができる。そして、このようなアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エス

テル塩を添加したポリオール化合物を用いてウレタン系フォームを製造する時には、従来その製造が困難であったオープンセル構造のウレタン系フォームを容易に得ることができる。

#### 〔実施例〕

次に、実施例によって本発明を詳細に説明する。なお、以下において、先ず、実施例で用いたアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩、ウレタン系フォーム原料について、またウレタン系フォームの発泡方法、ウレタン系フォームの種類及びそのフォームの評価方法等について示す。その後、具体的実施例で本発明を説明する。

(1) 実施例で用いた本発明のアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を下記の表に示す。

表-1(1)

化合物1 T/E3	N,N,N-トリス(ヒドロキシエチル)-N-牛脂アルキル第四級アンモニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エステル塩〔ヒドロキシル価564、粘度15250cp(25℃)〕
	<p style="text-align: right;">R<sup>1</sup>A: 牛脂アルキル基</p>
化合物2 MA/E4	N,N,N-トリス(ヒドロキシエチル)-N-メチル第四級アンモニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エステル塩〔ヒドロキシル価 1110、粘度10万cp以上(25℃)〕
化合物3 MA/EP21	N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-N-ヒドロキシプロピル-N-メチル第四級アンモニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エステル塩〔ヒドロキシル価 1080、粘度10万cp以上(25℃)〕

表-1 (2)

化合物4 MA/EP12	N-ヒドロキシ-N,N-ビス(ヒドロキシプロピル)-N-メチル 第四級アンモニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エス テル塩〔ヒドロキシ価 807、粘度11600cp(25℃)〕
化合物5 DMA/E2	N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-N,N-ジメチル第四級アンモ ニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エステル塩〔ヒド ロキシ価 1130、粘度10万cp以上(25℃)〕
化合物6 MA/EP11	N-ヒドロキシ-N-ヒドロキシプロピル-N,N-ジメチル第四 級アンモニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エステル 塩〔ヒドロキシ価 977、粘度10万cp以上(25℃)〕

表-1 (3)

化合物7 DMA/P2	N,N-ビス(ヒドロキシプロピル)-N,N-ジメチル第四級アン モニウムのプロピレングリコール・ホウ酸エステル塩〔ヒ ドロキシ価 818、粘度64200cp以上(25℃)〕

(2) ウレタン系フォーム原料として用いた化合物  
を下記に示す。

SU464 : 三井東圧化学製炭素系ポリエーテル  
ポリオールSU464(OHV:450)

APP315 : UCC社製芳香族ポリエステルポリオー  
ルNIA APP315(OHV:315)

TMHD : トーレ製アミン系ウレタン触媒TMHD

SH193 : トーレシリコン製シリコン系整  
泡剤SH193

フロロン11: ダイキン工業製ダイフロロン-11

C-MDI : 三井東圧化学製イソシアネートC-MDI  
CR-200

### (3) ウレタン系フォームの発泡方法

まず、ウレタンフォームの原料を用いて、いわゆるポリオールサイドと呼ばれているB液及びポリイソシアネートサイドと呼ばれているA液を計量準備する。B液としては、SU464、APP315、DPG(ジプロピレングリコール)及びアルコキシレート第四級アンモニウムホウ酸エステル塩からなる混合物(混合ポリオールと略記する)に、必要に応じて、フォーム改質剤であり、発泡助剤である水、必要に応じて低級三級アミン等のウレタン触媒のTMHD、フォームの気泡セルを微細に均一化するシリコン整泡剤のSH193、及び主発泡剤であるフロロン11をそれぞれ混合ポリオール100部に対して数部配合したものを用い、これを計量しておく。同様に、A液のポリイソシアネートのC-MDIをOH/NCO比(インデックス略記する、内容詳細は後記する)を基準に適量計量準備しておく。

この計量準備したB液及びA液を混合する。混合したら直ちに、高速攪拌して、室温で発泡させる。発泡は通常、1分～数分で終了する。本発明の

ポリオールを用いたフォーム処方では、1分以内で終了する発泡速度の大きいという特徴を有する処方も見い出された。

フォーム発泡は、この発泡の際に使用するフォーム成形容器の形状により、大きく分けて2つの発泡法の呼び名がつけられる。この2つとは、フリー発泡法及びパネル発泡法(別名バックド発泡法)である。

#### [フリー発泡法]

発泡容器として上部開放の木製容器(縦×横×高さ寸法: 約300×300×300mm)を用い、オープン系でフリーに発泡させる方法。

自由な発泡でのフォームの成形なので、高発泡し易くなり見掛け密度が小さく、機械的強度も低く出ることになる。

#### [パネル発泡法(バックド発泡法)]

アルミ製又は木製の密閉容器(縦×横×高さ寸法: 約300×300×50mm)を用い、発泡原液をこの容器にいれ、蓋をしてしかも発泡圧で蓋が開かないように密閉して発泡する方法。

密閉容器内での発泡となるので、発泡倍率は小さくなり見掛け密度は大きく、機械的強度も高めに出る。密閉容器は予め40~50℃、あるいは100~120℃に加温しておき、発泡原液を移し換えた直後、再度40~50℃あるいは100~120℃に加温して、キュア（熟成）させることもある。このパネル発泡法とフリー発泡法の見掛け密度の比をバック率という。通常、バック率は20~30%である。

本発明のフォーム評価は、室温でのフリー発泡法で行った。

#### (4) フォームの反応性の評価

上述のフリー発泡法で、フォーム成形する際、以下の各項目を測定することで、フォームの反応性が評価できる。

##### ① 攪拌時間:MT、ミキシングタイムともいう。

標準高速攪拌装置を用い攪拌するが、その際の攪拌開始から終了までの時間を測定する。

ラボ発泡での攪拌時間は、クリームタイムにもよるが、少なくとも5秒以上、好ま

しくは10秒以上必要である。しかし、クリームタイムに達するまで攪拌しないこと。

##### ② クリームタイム:CT (Cream Time)ともいう。

攪拌を開始してから発泡原液が、クリーム状の液に変わる時間。ウレタン反応が始まると、反応熱により液温が上がり、発泡剤のフロソ11が気化して、微細な泡立ちが始まり、白色のクリーム状になる。

##### ③ ゲルタイム:GT (Gel Time)ともいう。

攪拌を開始してからゲル化が開始するまでの時間で、発泡し始めたフォーム表面に紙片を垂直に接触させて引き上げた際、糸を引くようになったらゲル化が、開始している。

##### ④ ライズタイム:RT (Rise Time)ともいう。

攪拌を開始してからフォームが膨張を完了するまでの時間である。

##### ⑤ タックフリータイム:TFT (Tack Free Time)

ともいう。

攪拌を開始してからフォーム表面にべた付きがなくなるまでの時間で、フォームの表

面に紙片をのせ、紙片にフォーム成分が付着しなくなる時点をいう。一般に、タックフリータイムまでが1~2分であれば、反応性が速い方とされている。本発明によるアルコキシレート第四級アンモニウムホウ酸エステル塩の反応活性の高いものは、1分以内であり、フォーム処方によっては、30秒というケースもある。

#### (5) ウレタン系フォームの種類

ポリオールサイドB液は、OH基(ヒドロキシル基)を持っており、また、ポリイソシアネートサイドのA液は、NCO基(イソシアネート基)を有している化合物からなる。この2つの原料の官能基の当量比、すなわち、NCO/OH比(インデックス)を基準にして反応させるが、このインデックスの違いで、フォームの呼び名が変わってくる。

ONCO/OH比(INDEX)=1.5~1.2→ウレタンフォーム

ONCO/OH比(INDEX)=1.2~3.5→ウレタン変性ヌレートフォーム

ONCO/OH比(INDEX)=3.5以上→ヌレートフォーム

ポリオール成分にフェノール系ポリオールを用いたものをフェノール変性ウレタンフォームあるいはウレタン変性フェノールフォームという。

ウレタン変性ヌレートフォームは、単に変性ヌレートフォームと呼ばれることがある。

単にインデックスでフォームの呼び名が変わるだけでなく、フォームの物性もかわってくる。むしろこの物性のかかわることの方が重要である。

ここでいうウレタンフォームは、フォームに弾性があり、こすってもフォーム表面がこすり取れることはなく、機械的物性は高い。しかし、ポリウレタンフォームの中では比較的難燃性が低く、燃え易い。それでも、ポリエチレンフォーム、ポリスチレンフォーム等と比較すると、燃焼時に熔融燃焼になることもなく非常に難燃性は高いといえる。

これに対してヌレートフォームは、フォームが脆く、フォームの表面を指でこすると崩れ、指に粉がつくほどである。この現象は、インデックスをさらに高くすると顕著になり、指で字が書けた

り、全体が容易に崩れるほど脆くなる。しかし、難燃性は、この物性の低下と反比例し、インデックスが高いほど燃え難くなる。

中間のインデックスを持つ変性ヌレートフォームは、ウレタンフォームの良好な物性とヌレートフォームの良好な難燃性を兼ね備えたフォームが得られればよいのだが、一般的には、物性的にも、難燃性の面でも中間的性質となり、工業的にもあまり生産されていない。

本発明のフォーム評価では、インデックス1.1のウレタンフォームを行った。ヌレートフォーム処方では評価していないが、本発明で用いるアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩の特性はむしろヌレートフォームにおいて、さらに発揮されると推察できる。即ち、このものは、特開昭61-83241号及び特開昭61-261331号に示される如く、ウレタン系フォーム等の合成樹脂組成物に難燃性を付与する特徴を合わせ持つからである。

#### (5) フォーム物性の評価試験法

最小目盛が0.1mmのスケール付き杉戸欄製ポケットマイクロメーターモデルTS-L1を用いて、試験片の代表的な気泡(セル)径を求める。

#### ④ C型硬度

高分子計器欄製アスカ-C型硬度計を用いて、フォームの表面硬度、及びフォームのコア(内部)硬度を求める。

⑤ フォームの発泡性、成形性及びフォーム外観についての視覚判定の評価基準は次表の通りである。

① 見掛け密度: JIS A9514「硬質ウレタンフォーム 保温材」に準拠

試験片の寸法は約50×50×50mmとし、寸法と重量を正確に測定し、次式から求める。

$$\text{見掛け密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{M}{V} \quad \begin{array}{l} M: \text{試験片の重量} \\ V: \text{試験片の体積} \end{array}$$

なお、この見掛け密度は、略称してBDと呼ばれることもある。

② 独立気泡率: ASTM D2856「OPEN CELL CONTENT OF RIGID CELLULAR PLASTICS BY THE AIR PYCNOMETER」

試験片の寸法は約25×25×25mmとし、寸法を正確に測定した後、Beckman 空気比較式比重計を用いて独立気泡体積を読んで値を求め、次式より独立気泡率を求める。

$$\text{独立気泡率 (\%)} = \frac{V_c - V_B}{V_A} \quad \begin{array}{l} V_A: \text{試験片の見掛けの容積} \\ V_B: \text{比重計の体積プランク値} \\ V_c: \text{独立気泡体積の読み値} \end{array}$$

但し、この独立気泡体積の読み値 $V_c$ は、フォーム自体の容積も含んでいる。

#### ③ 代表気泡径

表-2

	フォーム発泡性	フォームの成形性	フォームの外観
●	—	—	セル径が0.2mm以下で形の整った非常に良好なフォーム
○	ハンドリング操作上特に問題がなく、発泡終了まで約1~5分	フォーム発泡時、フォームの立ち上り状態が良好で、発泡終了時の形状が、ほぼ継続的に保たれる。	セル径が0.2~0.7mm程度で、形も整った良好なフォーム
△	発泡終了まで、約1分以内又は、約10分以上を要する。	フォーム発泡時、フォームの立ち上り状態が若干であるが、破裂を起しているもの	セル径が0.7~1.5mmのフォームで、気泡目が若干粗いもの
×	フォーム発泡が、全ったく起らないもの	フォーム発泡時気泡セルの破壊が著しく起るもの	セル径が1.5mm以上の気泡目が非常に粗いもの

なお、これらのフォーム物性評価に用いる試験片は全て、発泡後24時間以上経過したものから採取した。

#### 実施例1

ウレタンフォーム原料のSU464、APP315をそれぞれ70部、30部、アルコキシレート四級アンモニ

ウムホウ酸エステル塩である化合物1(T/E3)を所定量、DPG(ジプロピレングリコール)を必要に応じ配合する。さらに、この混合ポリオールにフォーム改質剤であり、発泡助剤でもある水を、0部、1.5部及び3.0部、シリコン整泡剤を1.5部、さらに主発泡剤であるフロソ11をB液とA液の合計量が13.5%(重量)となるよう配合してB液を調製する。

ポリイソシアネートサイドのA液は、NCO/OH比(インデックス)を1.1として、計量準備する。配合量の具体例は、表-3に示した。

このB液、A液を特殊機化工業社製のT.K.オートホモミキサーモデルM型を用いて回転数3500~5000rpmで、10秒前後攪拌混合する。高速攪拌混合後、直ちに減速し、木製の発泡容器(250×250×250mm)に移し換えてフリー発泡させる。このフリー発泡時に、フォーム発泡性能を評価し、また24時間後以降にフォーム物性を評価する。その評価結果を表-4に示した。

表-3

実験No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
連続ポリエーテル ポリオール SU464	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
芳香族ポリエーテル ポリオール APP315	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
化合物1のT/E3	10	10	10	20	20	20	1	1	1	1
DPG	10	10	10	1	1	1	1	1	1	1
フォーム改質剤(水)	1	1.5	3.0	1	1.5	3.0	0	1.5	3.0	1.5
シリコン整泡剤 (トーレ SH193)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ウレタン化触媒(TMHD)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
フォーム発泡剤(フロソ11)	41.5	45.6	49.7	40.4	44.5	48.6	32.8	37.0	41.1	37.0
ポリイソシアネートC-HDI (CR-200)	144.6	169.4	194.2	137.4	162.2	187.0	107.5	132.3	157.1	132.3
Index(NCO/OH比)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

表-4

実験No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ミキシングタイム(秒)	8	10	10	5	6	9	10	10	10	10
クリーンタイム(秒)	13	27	27	8	10	17	20	20	20	20
ライズタイム(秒)	35	120	175	8	50	85	90	90	90	50
バックフリータイム(秒)	37	190	290	9	50	100	110	130	110	50
発泡性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
成形性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
備考				発泡が速すぎて、成形性△						
見掛け密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.0309	0.0249	0.0203	0.0470	0.0241	0.0211	0.0319	0.0248	0.0203	0.0226
代表気泡径(mm)	0.2	0.5	0.5	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5	0.7	0.2
独立気泡率(%)	4.1	90.9	87.9	4.6	94.2	95.2	93.4	91.7	93.1	94.1
フォーム外観	●	○	○	●	●	●	○	○	△	○
スピン度(スピン)	57	67	66	58	58	42	68	63	54	55
C型硬度(コア)	(36)	(30)	(22)	(48)	(34)	(23)	(45)	(32)	(23)	(30)

実験No7-10で、ウレタン触媒として一般に用いられている低級三級アミンのTMHD(テトラメチルヘキサジアミン)を用い、実験No1-6と同様に、水を0部、1.5部、3.0部配合して発泡を行ったところ、独立気泡率が91-94%と高く、連続気泡フォームであるオープンセルフォームは得られなかった。

しかし、実験No1-6では、水の有無で独立気泡率が5%以下のものと、88-95%以上の2種類のフォームが得られていることがわかった。

すなわち、水の有無で独立気泡率が5%以下である連続気泡フォームのオープンセルフォームと、88%以上である独立気泡フォームのクローズドセルフォームが得られた。

ここで、用いていたフォームの気泡目を微細に、均一にする働きを有するシリコン整泡剤は、連続気泡フォームのできにくい独立気泡フォーム用の整泡剤であることから、アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩はこの整泡剤の働きを抑え、任意にオープンセル化およびクロー



ズドセル化するより強い制御能を有した化合物であることがわかる。

また、一般的に用いられている低級三級アミン系のウレタン触媒を特に必要としないこともわかる。

なお、実験№4で発泡性、成形性の評価で、ともに△となっているが、これは、高速攪拌混合時間が5秒、また、発泡終了を確認するタックフリータイムが8秒と、著しく発泡速度のはやい処方であるため、ハンドリング操作が実質上できないためである。機械打ち等、高反応性のものでもフォーム発泡できる装置を用いれば、10秒以内という短時間の発泡でも実用上十分にフォーム成形できるので、実験№4の評価結果はなんら問題となるものではない。

#### 実施例 2

実施例1のB液で、アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を化合物2のMA/E4とした以外は、実施例1と同様にB液及びA液を調製した。配合の具体例は表-5に示した。また、フォーム発

泡も、実施例1と同様にフリー発泡法で行い、フォーム評価を行った。その結果を表-6に示す。

表-5

実験 №	1	2	3	4	5	6	7	8
炭酸ポリエーテル ポリオール SU464	70	70	70	70	70	70	70	70
芳香族ポリエーテル ポリオール APP315	30	30	30	30	30	30	30	30
化合物2のMA/E4 DFG	3.0 3.0	4.5 4.5	6.0 6.0	3.0 3.0	4.5 4.5	6.0 6.0	6.0 6.0	6.0 6.0
フォーム改質剤(水) シリコーン発泡剤 (トーレ SH193)	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0
ウレタン化触媒(TMHD)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
フォーム発泡剤(フロロン11)	—	—	—	—	—	—	—	—
イソシアネートC-NDI (CR-200)	36.0	37.7	39.3	39.3	39.3	39.3	43.4	47.5
	123.0	130.8	138.5	138.5	138.5	138.5	163.3	187.7
Index(NCO/OR比)	1.1	1.1	1.1	0.985	0.936	0.891	1.1	1.1

表-6

実験 №	1	2	3	4	5	6	7	8
ミキシングタイム(秒)	10	10	7	10	10	8	8	8
クリーンタイム(秒)	15	10	8	25	15	8	12	20
ライズタイム(秒)	30	18	20	120	90	50	60	110
タックフリー タイム(秒)	50	20	20	220	105	55	72	150
発泡性	○	△	△	○	○	○	○	○
成形性	○	△	△~×	○	○	○	○	○
見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.0535	0.0398	0.0434	0.0240	0.0249	0.0344	0.0242	0.0200
代装気泡径 (mm)	0.3	0.1	0.1	0.5	0.2~0.3	0.2	0.2	0.3
独立気泡率 (%)	4.1	4.2	5.0	91.8	95.1	94.8	93.2	91.8
フォーム外観	○	○~△	△~×	○	○~●	●	●	○~●
フォームの C型密度 (スキン コフ)	65	55	58	67	64	60	61	53
状態	(44)	(42)	(41)	(32)	(34)	(34)	(32)	(23)

表-7

実 験 No	1	2	3	4
蔗糖ポリエーテル ポリオール SU464	70	70	70	70
芳香族ポリエステル ポリオール APP315	30	30	30	30
化合物3のMA/EP21	6.0	—	6.0	—
化合物4のMA/EP12	—	6.0	—	6.0
DPG	6.0	6.0	6.0	6.0
フォーム改質剤(水)	—	—	1.5	1.5
シリコン整泡剤 (トーレ SH193)	1.5	1.5	1.5	1.5
ウレタン化触媒(TMHD)	—	—	—	—
フォーム発泡剤(フロノン11)	39.6	38.6	43.7	42.7
イソシアネートC-MDI (CR-200)	140.3	133.6	165.1	158.4
Index(NCO/OH比)	1.1	1.1	1.1	1.1

アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩である化合物2のMA/E3を用いた場合でも、水の有無で独立気泡率が5%以下である連続気泡フォームのオープンセルフォームと91%以上である独立気泡フォームのクローズドセルフォームが得られることがわかった。

なお、実験No2及びNo3の発泡性、成形性及びフォーム外観で、△～×の評価がでているが、実施例1の場合と同様に、20秒以内に発泡が終了するという処方であるため、ハンドリング操作が実質上できなかったため、実用上では特に問題となるものではない。

## 実施例3

実施例1のB液でアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩である化合物を、化合物3のMA/EP21及び化合物4のMA/EP12とした以外は、実施例1と同様にB液、及びA液を調製した。配合の具体例は表-7に示した。また、フォーム発泡も実施例1と同様にフリー発泡法で行い、フォーム評価を行った。その結果を表-8に示した。

表-8

実 験 No	1	2	3	4
フ	ミキシングタイム(秒)	10	10	10
リ	クリーム タイム(秒)	12	28	25
ー	ライズ タイム(秒)	23	65	100
発	タックフリー	30	140	140
泡	タイム(秒)			10分
性	発 泡 性	△～○	○	○
	成 形 性	△	○	○
フ	見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.0346	0.0319	0.0234
リ	代表気泡径 (mm)	0.1	0.2	0.5
ー	独立気泡率 (%)	4.3	4.5	91.0
発	フォーム外観	△	○	○
泡	性			○～△
性	(スキン)	58	62	49
の	C型硬度 (コア)	(40)	(42)	(29)
状				(28)

アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩である化合物3のMA/EP21及び化合物4のMA/EP12を用いた場合でも、水の有無で独立気泡率が5%以下である連続気泡フォームのオープンセルフォームと88%以上である独立気泡フォームのクローズドセルフォームが得られることがわかった。

なお、実験No1の発泡性、成形性及びフォーム外観の評価が△であるのは、実施例1や実施例2と

同様に発泡終了まで30秒以内と短時間であるためフリー発泡でのハンドリング操作が実質的にできないためであり、実用上特に問題となるものではない。

また、実験No4では、化合物4のMA/EP12の触媒活性効果が若干小さいため、発泡終了まで10分という長い時間を要したために判定を△としているが、たとえば、アルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステルの中で触媒活性の強いものと組み合わせるとか、また、一般に用いられている低級三級アミンのウレタン触媒を組み合わせることで充分改善ができるので、この若干活性が低いということ自体は、特に問題となるものではない。

## 実施例4

実施例1のB液でアルコキシレート四級アンモニウムホウ酸エステル塩を化合物5のDMA/E2、化合物6のDMA/EP11及び化合物7のMDA/P2とした以外は、実施例1と同様に、B液及びA液を調製した。配合の具体例は表-9に示した。また、フォーム発泡も実施例1と同様にフリー発泡法で行い、フォーム

評価を行った。その結果を表-10に示す。

表-9

実験 No	1	2	3	4	5	6
蔗糖ポリエーテル ポリオール SU464	70	70	70	70	70	70
芳香族ポリエステル ポリオール APP315	30	30	30	30	30	30
化合物5のDMA/E2	6.0	—	—	6.0	—	—
化合物6のDMA/EP11	—	6.0	—	—	6.0	—
化合物7のDMA/P2	—	—	6.0	—	—	6.0
DPG	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
フォーム改質剤(水)	—	—	—	1.5	1.5	1.5
シリコーン整泡剤 (トーレ SH193)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ウレタン化触媒 (TMHD)	—	—	—	—	—	—
フォーム発泡剤 (フロン11)	39.4	39.6	38.6	43.5	43.1	42.7
イソシアネートC-MDI (CR-200)	138.8	136.3	133.8	163.6	161.1	158.6
Index(NCO/OH比)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

表-10

実験 No	1	2	3	4	5	6
ミキシングタイム(秒)	6	5	8	10	10	10
クリームタイム(秒)	12	8	8	10	15	25
ライズタイム(秒)	16	(8)	18	43	60	90
タックフリータイム(秒)	16	(8)	18	(45)	80	130
発泡性	△	△	△	○	○	○
成形性	△	△	△	○	○	○
見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.0746	0.0420	0.0313	0.0249	0.0235	0.0251
代表気泡径 (mm)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
独立気泡率 (%)	6.7	4.2	4.8	95.3	93.3	91.6
フォーム外観	△	△	△	●	●	○〜●
フォーム性状	(スキーン)	50	47	57	42	55
C型硬度 (コフ)	(65)	(42)	(38)	(29)	(31)	(29)

本発明において化合物5のDMA/E2、化合物6のDMA/EP11及び化合物7のDMA/P2を用いた場合でも、水の有無で独立気泡率が7%以下である連続気泡フォームのオープンセルフォームと91%以上である独立気泡フォームのクローズドセルフォームが得られることがわかった。

なお、実験No1、No2及びNo3の発泡性、成形性及びフォーム外観の評価が△であるのは、実施例1、2及び3と同様に発泡終了まで18秒以内と短時間であるため、フリー発泡でのハンドリング操作が実質的にできないためであり、実用上特に問題となるものではない。

#### 実施例5

冷却水温を70℃及び約20℃とした2個のジムロート(コンデンサー)を直列に連結し、冷却水温70℃のコンデンサーを留出PG(プロピレングリコール)及び留出生成物の還流用に、他のコンデンサーを生成水凝縮用とした部分分縮器付反応器に22.83gのプロピレングリコール(30モル)と927gのホウ酸(15モル)を仕込み、80℃まで加熱する。温度

が80℃となったら、真空ポンプを用いて徐々に反応系内を減圧にする。生成水は200mmHg程度以下になると留出し始めるので、第1コンデンサーの還流状態及び第2コンデンサーの生成水の留出状態を見ながら、さらに、徐々に減圧度を高めていく。圧力を50mmHgまで下げると生成水の留出量が低下するので、この時点でいったん200mmHgまで圧力を上げて、温度を120℃まで昇温する。120℃の温度に達したら、第1のコンデンサー及び第2コンデンサーの還流状態及び生成水の留出状態により注意を払いながら、圧力を徐々に下げて、20mmHgの減圧度とする。20mmHgでは、生成水の留出は、ほとんどなくなり、第1コンデンサーでの還流も極度に少なくなる。この時点で、N<sub>2</sub>ガスを用いて圧力を常圧に戻し、水分をチェックする。水分値が0.2%以下であったら反応を終了する。もし水分値が0.2%以上であったら再度温度120℃で20mmHgまで減圧する。生成水が留出するようであれば、さらに1-2時間脱水を継続する。この反応条件で生成水が留出しないのであれば、温度は120℃の

ままで圧力を1mmHgきざみで生成水の留出状態をみながら徐々に下げて、水分値を0.2%以下となるまで脱水する。場合によっては、反応系内の生成物を若干量留出させて、水分を0.2%以下とする。このようにして合成したプロピレングリコールホウ酸エステルの分析結果を表-11に示す。

なお、比較のために、上記の第1コンデンサーを用いずに、また真空ポンプのかわりに水アスピレーターを用い、特表昭60-500212号公報の方法で合成した比較例を合わせて下表に示した。

表-11

	本 実 施 例	比較例
水分(%)	0.09	0.70
外 観	若干の濁りのある透明液体	透明液体
粘度(Cp(25℃))	250	200

本発明によるプロピレングリコールホウ酸エステルは実質的に水を含まず、かつホウ酸縮合物とみとめられる濁りが若干認められ、遊離ホウ酸( $H_2BO_3$ )を含まない粘性液体であるが、比較例は、水分が0.70%と多く、かつ未反応の遊離ホウ酸の

多い透明液体であった。

次に、前記で得られた水分量0.09%及び遊離ホウ酸を含まない本発明によるプロピレングリコールホウ酸エステルを用いるとともに、牛脂アルコール一級アミン、メチルアミン、ジメチルアミンをそれぞれ組み合わせて表-2の化合物1(T/E3)、化合物2(MA/E4)、化合物3(MA/EP21)、化合物4(MA/EP21)、化合物5(DMA/E2)、化合物6(DMA/EP11)及び化合物7(DMA/P2)をそれぞれ合成した。その具体的な製造方法を以下に示す。

出発原料アミンが常温で液体あるいはペースト状の牛脂アルキル一級アミンと常温で気体のメチルアミン、ジメチルアミンでは、原料仕込みの方法が若干変わるが、実質的に本発明のプロセスからはずれるものではない。

すなわち、牛脂アルキル一級アミンを用いる場合は、プロピレングリコールホウ酸エステルとのモル比を1/1として原料仕込する。原料は、吸引仕込みし易いようにそれぞれ50-60℃に加熱しておく。原料を仕込むと、アミンとプロピレングリ

コールホウ酸とは塩を形成して発熱するので、80℃の温度に冷却加熱して一定に保つ。原料仕込み後、直ちに減圧し、30mmHg以下とし、その後、 $N_2$ ガスで0.2kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧を戻す。この操作を3回繰返し窒素置換する。その後、再度減圧して30mmHg以下に30分以上保ち、実質的に系内に吸湿等で混入した水を除く脱水操作を行う。その後に30mmHg以下に保ったまま110℃まで加熱し、エチレンオキシド(E0)及び/又はプロピレンオキシド(P0)の付加を行う。

原料アミンがメチルアミン、ジメチルアミンの場合は、プロピレングリコールホウ酸エステルを先に仕込み、窒素置換を3回行い、30mmHg以下に減圧する。次にメチルアミン又はジメチルアミンを圧力容器から導入して仕込む。原料仕込みモル比は、牛脂アルキル一級アミンの場合と同様に、1/1とする。メチルアミン又はジメチルアミンを仕込むと、牛脂アルキル一級アミンと同様にプロピレングリコールホウ酸エステルと塩を形成し、やはり発熱する。発熱でプロピレングリコールホ

ウ酸エステルの仕込み温度にもよるが、60-80℃の温度になる。メチルアミン、ジメチルアミンの仕込み終了時の圧力はほぼ0kg/cm<sup>2</sup>G前後である。牛脂アルキル一級アミンで行った脱水操作は、この場合には必要としないので、ここでは特に行わない。その後、110℃まで加熱し、E0及び/又はP0の付加を行う。

E0及び/又はP0の付加は110℃の温度で、3.5kg/cm<sup>2</sup>G以下の圧力で継続して導入する。また、E0とP0の付加モル数は、目的生成物に応じて決まり、E0を先に導入するか又P0を先に導入するかはやはり目的とする生成物に応じて適宜決める。具体的には化合物1(T/E3)では牛脂アルキル一級アミン1モルにE0を3モル、化合物2(MA/E4)ではメチルアミンにE0を4モル、化合物3(MA/EP21)ではメチルアミンE0を2モルその後にP0を1モル、化合物4(MA/EP21)では、メチルアミンにE0モルとP0をそれぞれ1モル、化合物5(DMA/E2)ではジメチルアミンにE02モル、化合物の(DMA/EP11)ではジメチルアミンにE01モル、P01モル、また化合物7(DMA/P2)で

は、ジメチルアミンにP02モルを導入して反応させる。

この110-120℃でのE0及び/又はP0の導入後、反応時の温度で2-5時間、E0、P0の消化のため熟成反応を行わせる。次いで、極く少量の未反応のE0、P0を減圧脱気して除く。減圧は30mmHg以下まで行う。このようにして得られた各生成物の分析結果を表-12に示す。

また、比較のために、プロピレングリコールホウ酸エステルとして表-11の比較例で示したものを、またアミンとして牛脂一級アルキルアミンを用い、かつ特表昭60-500212号公報に記載した方法で合成した得た生成物(比較例)についての分析結果をあわせて示す。

表-12

化合物名	1	2	3	4	5	6	7	比較品
水分	0.03	0.08	0.09	0.07	0.08	0.05	0.047	0.40
ヒドロキシ価 (OHV)	564	1110	1080	807	1130	977	818	577
粘度(Cp(25℃))	15250	10万以上	10万以上	11600	10万以上	10万以上	64200	17000

特許出願人 ライオン株式会社  
代理人 井理士 池浦敏明  
(ほか1名)

**PAT-NO:** JP402250884A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 02250884 A  
**TITLE:** URETHANE FOAM, PRODUCTION THEREOF AND PRODUCTION OF ALKOXYLATE QUATERNARY AMMONIUM BORIC ESTER SALT  
**PUBN-DATE:** October 8, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
ITO, OSAMU	
YAMASHITA, TATSUJI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
LION AKZO KKN/A	

**APPL-NO:** JP01072381  
**APPL-DATE:** March 24, 1989

**INT-CL** C07F005/04 , C07C217/08 , C07C217/46 , C07C217/48 ,  
**(IPC):** C08G018/00 , C08J009/02

**US-CL-CURRENT:** 521/167

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To readily obtain the subject high-purity product having an open-cell structure by using a polyester component containing a specific compound, controlling the water content in the reaction system at a specific value and carrying out the reaction in the absence of a free boric acid.

**CONSTITUTION:** A polyol component containing an alkoxylate quaternary ammonium boric ester salt expressed by formula I [R1 to R3 represent formula II (R4 represents H, 1-10C chain alkyl, etc.; y is 1-200), phenyl, etc.; R10 and R11 represent H, benzyl, etc.; x is same as y] is reacted with a polyisocyanate component in the presence of a foaming agent in the absence of a free boric acid while maintaining a water content in the reaction system less than 0.1wt.% to afford the objective product having an open cell structure with

≤2mm average cell diameter and ≤10% closed cell ratio. As for the compound expressed by formula I, for example, propylene glycol.boric acid ester salt of N,N,N-tris(hydroxyethyl)-N-methyl quaternary ammonium is cited.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio